PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C07D 201/12, C08J 11/14

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18613

Internationales

Veröffentlichungsdatum:

20. Juni 1996 (20.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04740

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. December 1995 (01.12.95)

(30) Prioritätsdaten:

08/355,286

12. December 1994 (12.12.94) US

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: BASSLER, Peter, Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viernheim (DE). KOPIETZ, Michael; Colgensteiner Weg 13, D-67269 Grunstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT: D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH. DE, DK, ES, FR, GB, GR. IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen einsreffen.

(54) Title: METHOD OF OBTAINING CAPROLACTAM BY HYDROLYTIC SPLITTING OF MOLTEN POLYCAPROLACTAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON CAPROLACTAM DURCH HYDROLYTISCHE SPALTUNG VON GESCHMOLZENEM POLYCAPROLACTAM

(57) Abstract

Disclosed is a method of obtaining caprolactam from polymers containing caprolactam in the presence of superheated water. The proposed method is based on the use of polymers containing the repeating unit -[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]- or mixtures consisting essentially of: '40-99.99 wt.% of a polymer containing the repeating unit -{-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-:0.01-50 wt.% of additives selected from the group consisting of inorganic fillers, organic and inorganic pigments and dyes; 0-10 wt.% of organic and/or inorganic additives; 0-40 wt.% of polymers which do not contain polyamide; 0-60 wt.% of polyamides with the exception of polycaprolactam and copolyamides based on caprolactam. These polymers or mixtures are brought into contact with superheated water at a temperature of 280-320 °C and at a pressure of 7.5-15 Mpa, the weight ratio of water to the polymer containing the repeating unit -[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]- being between 5:1 and 13:1 and the reaction time less than 3 hours. The reaction mixture consisting essentially of water and the polymers or mixture indicated above should contain no gaseous phase under the conditions of hydrolysis.

(57) Zusammenfassung

Gewinnung von Caprolactam aus caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser, indem man Polymere, die die wiederkehrende Einheit -{-N(H)-(CH2)s-C(O)-}- enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-, 0,01 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen, 0 bis 10 Gew.-% organische und/oder anorganische Additive, 0 bis 40 Gew.-% nicht-polyamidhaltige Polymere, 0 bis 60 Gew.-% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam, mit überhitztem Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320 °C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa, einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polymer mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH2)3-C(O)-]- von 5:1 bis 13:1 und einer Reaktionszelt von unter 3 h in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß die Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymeren oder der eingesetzten Mischung, unter den Bedingungen der Hydrolyse keine gasformige Phase enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osperreich	GA	Gabon	MR	Maurotanien
AU	Australien	GB	Vereinigses Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE.	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neuscland
N	Bonin	IE.	Irland	PL	Polez
BR	Brasilies	II	Italien	PT	Portugal
BY	Belanus	JP.	Japan	RO	Ruminica
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirginistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volkarepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Com d'Ivoire	K2	Kasachstan	SK	Slowskei
CM	Kamenio	น	Licchtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tichad
CS	Tichechoslowakel	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tedschikisten
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobugo
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA.	Ukraine
PS	Spanien	MG	Madagaskar	บร	Vereinigte Staaten von Amerika
M	Finnland	ML	Muli	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MN	Mongolci	VN	Victoria

Verfahren zur G winnung von Caprolactam durch hydrolytische Spaltung von geschmolzenem Polycaprolactam

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser.

10

Des weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Recycling von Polycaprolactam-haltigen Abfällen.

15

In der US 4,605,762 wird ein kontinuierliches Verfahren zur hydrolytischen Depolymerisation von Kondensationspolymeren beschrieben, in dem Abfallmaterial, das während der Herstellung von Gegenständen aus den Kondensationspolymeren anfällt, einer wäßrigen Hydrolyse bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 300°C und einem Überdruck von mindestens 15 Atmosphären in einer speziellen Apparatur unterworfen wird. Bei dem genannten Verfahren wird die Hydrolyse mit unter hohem Druck stehendem Wasserdampf durchgeführt. Die Hydrolyse von Kondensationsprodukten, die Füllstoffe wie Glasfasern enthalten können oder von Blends wird jedoch nicht beschrieben.

In der US 3,939,153 wird ein Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus Polycaprolactam beschrieben, in dem eine Schmelze des 30 Polymers und überhitzter Wasserdampf kontinuierlich bei Temperaturen von mindestens 315°C miteinander in Kontakt gebracht werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist eine niedrige Ausbeute von maximal 20%.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus Polymeren, enthaltend als wiederkehrende Einheit

$$\sim [-N(H) \sim (CH_2)_5 - C(O) -] -,$$

40

oder aus Mischungen enthaltend solche Polymeren, zur Verfügung zu stellen, das höhere Ausbeuten an Caprolactam in Abwesenheit eines Katalysators liefert. Des weiteren sollte ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das es gestattet, Polycaprolactam-haltige 45 Abfälle mit einem Gehalt an anorganischen Füllstoffen unter Gewinnung von Caprolactam zu verw rten, ohne Einbußen an der Ausbeute hinnehmen zu müssen.

PCT/EP95/04740

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus 5 caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser egefunden, indem man Polymere, die die wiederkehrende Einheit

$$-[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-$$

10 enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus

40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit $-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$

25 0,01 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen,

0 bis 10 Gew.-% organische und/oder anorganische Additive,
20 0 bis 40 Gew.-% nicht-polyamidhaltige Polymere,
0 bis 60 Gew.-% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der
Basis von Caprolactam,

25 mit überhitztem Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320 °C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa, einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polymer mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- von 5:1 bis 13:1 und einer Reaktionszeit von unter 3 h in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß die

30 Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymeren oder der eingesetzten Mischung, unter den Bedingungen der Hydrolyse keine gasförmige Phase enthält.

Des weiteren wurde ein Vorrichtung zur Durchführung des 35 erfindungsgemäßen Verfahrens sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Recycling von Polycaprolactam-haltigen Abfällen gefunden.

Erfindungsgemäß geht man von Polymeren aus, die die wiederkeh-40 rende Einheit

$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

enthalten, oder von Mischungen, bestehend im wesentlichen aus

		•
	40 bis 99,99,	vorzugsweise von 70 bis 90 Gew% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit $-\{-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-\}-$
5	0,01 bis 50,	vorzugsweise von 4 bis 10 Gew% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen,
	0 bis 10,	vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew% organische und/oder anorganische Additive,
10	0 bis 40,	vorzugsweise von 5 bis 25 Gew% nicht-polyamid- haltige Polymere,
	0 bis 60,	vorzugsweise von 10 bis 30 Gew% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von
15		Caprolactam.

Bevorzugt setzt man als Polymer Polycaprolactam mit einer relativen Viskosität im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise von 2,0 bis 4,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml 20 in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C) ein. Man kann ferner auch Polycaprolactam einsetzen, das Oligomere im Bereich von 0,01 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, enthält. Prinzipiell kann man das erfindungsgemäße Verfahren auch ausführen, wenn man anstelle von Polycaprolactam Oligomere von 25 Caprolactam einsetzt.

Des weiteren kann man auch Copolyamide aus Caprolactam und anderen polyamidbildenden Monomeren, beispielsweise Salze, gebildet aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure, Sebacinsäure und 30 Terephthalsäure und einem Diamin wie Hexamethylendiamin und Tetramethylendiamin, vorzugsweise AH-Salz (aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin), und Lactame wie Laurinlactam einsetzen.

Nach bisherigen Beobachtungen können alle bekannten Polycaprolac-35 tame nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Caprolactam umgesetzt werden, beispielsweise auch ein Polycaprolactam, das in Gegenwart von Mono- oder Dicarbonsäuren oder Aminen, die als Kettenregler wirken, hergestellt wurde, wie Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure,

40

C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäuren wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure und deren Mischungen,

45 C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und deren Mischungen,

4

Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen, wobei hierunter auch die entsprechenden Alkalimetallsalze mitzuzählen sind, tragen konnen und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind, wie Terephthalsäure, Iso5 phthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 5-Sulphoisophthalsäure
sowie deren Natrium- und Lithiumsalz, und deren Mischungen, und
1,4-Piperazin-di(C1-C6-alkandicarbonsäuren) wie 1,4-Piperazindiessigsäure, 1,4-Piperazin-dipropionsäure, 1,4-Piperazin-dibutansäure, 1,4-Piperazin-dipentansäure, 1,4-Piperazin-dihexansäure.

Entsprechende Copolyamide sind dem Fachmann bekannt und nach Verfahren herstellbar, die beispielsweise in WO 93/25736, DE-A 14 95 198 und DE-A 25 58 480 beschrieben sind.

15

Als anorganische Füllstoffe kann man nach bisherigen Beobachtungen alle in der Konfektionierung von Polyamiden gebräuchlichen Füllstoffe wie Glasfasern, Calciumcarbonat und Talkum einsetzen. Als anorganische und organische Pigmente und Farbstoffe kann man nach bisherigen Beobachtungen alle zum Färben von Polyamiden gebräuchlichen Pigmente und Farbstoffe wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Eisenoxide oder Farbruße sowie die üblichen Spinnfarbstoffe wie Chrom- oder Kupferkomplexverbindungen, einsetzen.

- 25 Als organische und anorganische Additive kann man die üblichen Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung gegen ultraviolettes Licht, Antistatika und Flammschutzmittel einsetzen.
- 30 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Phosphite und Abkömmlinge und substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen sowie Kupferverbindungen wie Kupfer-(I)-iodid und Kupfer-(II)-acetat.

35

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone und Verbindungen des HALS-(hindered amine light stabilizer)-Typs, ferner eignen sich hierfür Mangan-(II)-Verbindungen.

40

Als Antistatika kann man die üblichen Stoffe, beispielsweise Polyalkylenoxide und Dezivate davon einsetzen.

Als Flammschutzmittel kann man die üblichen phosphor- und stick-45 stoff-phosphorhaltigen Verbindungen einsetzen wie Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure und von Phosphon- und Phosphinsäure sowie tertiäre Phosphine und Phosphinoxide wie Triphenyl-

5

phosphinoxid, Phosphonnitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphorsäureamide, Phosphinsäureamide, Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid und Tetrakis(hydroxy-methyl)phosphoniumchlorid.

5

Als nicht-polyamidhaltige Polymere kann man die üblichen thermoplastischen, technischen Polymere einsetzen wie Polymere auf der Basis von Ethylen, Propylen, Styrol sowie dessen Copolymere mit Butadien und Acrylnitril (ABS-Kunststoffe).

10

Als Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden hergestellt auf der Basis von Caprolactam, kann man beispielsweise Polyamid 66, Polyamid 610 und Polyamid 46 einsetzen.

15

Bevorzugt geht man Polycaprolactam mit einem Gehalt an anorganischen Füllstoffen, insbesondere Glasfasern, aus, das entsorgt werden soll oder von Abfällen, die bei der Polycaprolactamherstellung und dessen Verarbeitung zu Fäden, Folien, Spritzguß
20 oder Extrusionsteilen anfallen, ferner geformte Gebrauchsgegenstände wie Folien, Verpackungen, Gewebe, Teppichbodenfasern, Fäden und extrudierte Teile, die entsorgt werden sollen.

Erfindungsgemäß bringt man die oben genannten Polymeren oder

25 Mischungen mit überhitztem Wasser, das eine Temperatur im Bereich von 280 bis 320, vorzugsweise von 295 bis 310, besonders bevorzugt von 300 bis 305°C und einen Druck im Bereich von 7,5 bis 15, vorzugsweise von 10 bis 15 MPa, besonders bevorzugt von 10 bis 12 MPa aufweist, in Kontakt, wobei man das Gewichtsverhältnis von 30 Wasser zu dem Polymer mit der wiederkehrenden Einheit

-[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- im Bereich von 5:1 bis 13:1, vorzugsweise von 8:1 bis 13:1, wählt. Des weiteren wählt man erfindungsgemäß die Reaktionszeit unter 3 h, bevorzugt im Bereich von 15 bis 90 min, besonders bevorzugt von 30 bis 60 min.

35

Wesentlich für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß man die Bedingungen der Hydrolyse innerhalb der angegebenen Werte so wählt, daß die Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymer, oder der ein-40 gesetzten Mischung, keine gasförmige Phase enthält. Nach bisherigen Beobachtungen führen gasförmige Anteile in der Reaktionsmischung zu Ausbeuteverlusten.

Die nach der Hydrolyse erhaltene Reaktionsmischung kann man wie 45 üblich aufarbeiten, beispielsweise indem man Caprolactam von gegebenenfalls vorhandenen Feststoffen wie Glasfasern, Füllstoffen,

Pigmenten usw. trennt und einer weiteren Reinigungsstufe, bevorzugt einer Destillation, zuführt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Caprolactam 5 läßt sich natürlich wieder zu Polycaprolactam oder entsprechenden Copolymeren und Blends verarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform schmilzt man die oben genannten Polymere oder Mischungen auf, indem man sie auf eine

10 Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C, vorzugsweise von 290 bis 300°C erhitzt. Anschließend oder bevorzugt gleichzeitig verdichtet man die so erhaltene Schmelze auf einen Druck im Bereich von 7,5 bis 30, vorzugsweise von 10 bis 15 MPa, wobei man zweckmäßig den Druck so wählt, daß er geringfügig über dem Druck des überhitzten

15 Wassers liegt, mit dem die Schmelze (Schmelze A) anschließend in Kontakt gebracht wird, um so eine Rückströmung des überhitzten Wassers in die Aufschmelzvorrichtung (1) zu vermeiden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform führt man den Schmelzvorgang und das Verdichten gleichzeitig auf einem üblichen Extruder als Aufschmelzvorrichtung (1) durch.

Anschließend bringt man das überhitzte Wasser und die in der Aufschmelzvorrichtung (1) verdichtete Schmelze (Schmelze A) in einem Hydrolysereaktor (2) in Kontakt. Die Temperaturen und den Druckbereich wählt man erfindungsgemäß so, daß keine gasförmige Phase insbesondere während der Hydrolyse im Hydrolysereaktor vorliegt. Dabei liegen die Temperaturen im allgemeinen im Bereich von 280 bis 320, vorzugsweise von 290 bis 310, besonders bevorzugt von 300 bis 305°C, und der Druck in der Regel im Bereich von 7,5 bis 15, vorzugsweise von 10 bis 12 MPa. Die Verweilzeit im Hydrolysereaktor hängt im wesentlichen von der zugesetzten Menge an Wasser ab, bezogen auf die wiederkehrende Einheit -[N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]-, und liegt üblicherweise im Bereich von 15 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 60 min.

Als Hydrolysereaktor (2) kann man druckfeste Rohre verwenden, wobei der Hydrolysereaktor mit oder ohne Einbauten wie Mischelemente des Typs SMX der Fa. Sulzer versehen werden kann (s. Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) 650-654). In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man einen Rohrreaktor mit einem L/D-Verhältnis im Bereich von 20:1 bis 150:1, bevorzugt von 50:1 bis 120:1 ein.

Den Austrag des Hydrolysereaktors führt man in einer bevorzugten Ausführungsform in eine Entspannungsvorrichtung (3), die ein45 oder zweistufig sein kann, wobei sich durch den Druckabfall auf einen Bereich von 0,1 bis 1,6, vorzugsweise von 0,1 bis 0,4 kPa, im wesentlichen zwei Phasen bilden: eine gasförmige Phase B, ent-

haltend im wesentlichen Wasser und gegebenenfalls geringe Mengen an anderen flüchtigen Stoffen wie Caprolactam und Spuren flüchtiger Aminverbindungen und eine nichtgasförmige Phase C, enthaltend im wesentlichen die Hauptmenge an gespaltenem Caprolactam, sowie, 5 je nach eingesetzter Mischung, gegebenenfalls Zusatzstoffe wie Glasfasern, Pigmente, Additive etc. Üblicherweise trennt man die gasförmige und wasserdampfhaltige Phase B von der nichtgasförmigen Phase C in der Entspannungsvorrichtung (3) ab, wobei man bevorzugt in einer dafür geeigneten Apparatur, beispielsweise einer 10 Destillationsapparatur oder einer Verdampferstufe, das Wasser abtrennt und dann dem Wasser beimischt, das zur Hydrolyse der Poly-

meren oder Mischungen in den Hydrolysereaktor (2) eingebracht wird.

15 Die nichtgasförmige Phase C, die in der Regel Wasser, gegebenenfalls Zusatzstoffe, organische und anorganische Additive, nicht-

polyamidhaltige Polymere und Polyamide, mit Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von

- Caprolactam, und in der Regel 5 bis 20 Gew.-% Caprolactam
 20 enthält, führt man in einer bevorzugten Ausführungsform einer Abtrennvorrichtung (4) zu, in der gegebenenfalls vorkommende nichtlösliche Anteile wie Zusatzstoffe, beispielsweise Glasfasern, Pigmente andere Polymere usw. entfernt werden.
- 25 Als Abtrennvorrichtung (4) kann man eine übliche Filtervorrichtung wie ein Bandfilter und ein rückspülbares Kerzenfilter oder andere übliche Apparate, die einen kontinuierlichen oder periodischen Austrag ermöglichen, verwenden, bevorzugt ein Bandfilter oder ein rückspülbares Kerzenfilter.
- Die von unlöslichen Bestandteilen befreite Lösung kann man nach an sich bekannten Methoden aufarbeiten, beispielsweise indem man das Wasser destillativ von Caprolactam trennt und analog zur Aufarbeitung der gasförmigen Phase B dem Hydrolysewasser zuführt,
- 35 und das Caprolactam einer Reinigungsstufe, beispielsweise der Reinigungstufe für Rohcaprolactam in einer bestehenden Caprolactam-Anlage, zuführt. Weitere Möglichkeiten wie das erfindungsgemäß erhaltene Caprolactam, so gewünscht, gereinigt werden kann, sind beispielsweise aus den EP-A 568,882 und 570,843 bekannt. Das
- 40 gereinigte Caprolactam steht dann im allgemeinen für eine weitere Verwendung, insbesondere zur Herstellung von PA 6, zur Verfügung.

Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet man erfindungsgemäß zum Recycling von Polycaprolactam-haltigen Abfällen wie gebrauchten 45 Teppichen, Teppichresten, Polyamid-6-Produktionsabfällen und Po-

8

lyamid-Gemischen, die bis zu 60 G w.-% Polyamide, die nicht auf Basis von Caprolactam hergestellt wurden, enthalten können.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber Verfahren 5 aus dem Stand der Technik sind die Spaltausbeuten von bis zu 96 %, kurze Verweilzeiten und geringere Mengen an behandlungsbedürftigen und zu entsorgenden Abfällen und Lösungsmitteln.

Beispiele

10

Beispiel 1

Einem 3-1-Rohrreaktor (Länge/Durchmesser-Verhältnis: 110:1) wurden stündlich 0,3 kg Polycaprolactam (Ultramid® BS 700, mit einer 15 relativen Viskosität von 2,7, gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 23°C) mit einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 20 MPa sowie 2,7 kg Wasser mit einer Temperatur von 290°C und einem Druck von 12 MPa zugeführt. Die durchschnittliche Verweilzeit betrug 60 min. Nach Verlassen des Reaktors wurde auf eine Temperatur von 115°C gekühlt und auf einen Druck von 0,1 kPa entspannt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt.

25

Beispiele 2 bis 11

Beispiel 1 wurde bei unterschiedlichen Wasser zu Polymer-Verhältnissen und unterschiedlichen Temperaturen wiederholt. Die Ergeb-30 nisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

35

40

Tabelle

	_	_		_	r-					_			
Ausbeute an	Caprolactam	(8)	75	92,5	93,6	94	92	1'06	96	95,9	96,4	85	80
Verweilzeit		(min)	35	51	54	09	70	89	09	55	55	50	96
Druck		(MPa)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	13,0	13,0
Temperatur Druck		(၁ _၀)	. 290	292	296	296	300	300	305	300	300	320	300
Beispiel GewVerhältnis von	H ₂ O: Polycaprolactam		10,2:1	10,6:1	10,0:1	10,4:1	8,0:1	1:6'8	11,0:1	11,0:1	13,0:1	11,0:1	10,0:1
Beispie			-	2	9	4	2	9	7	8	6	10	11

Patentansprüche

 Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymere, die die wiederkehrende Einheit

$$-[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-$$

enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit

$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

0,01 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der 15 Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen, 0 bis 10 Gew.-% organische und/oder anorganische Addi-20 tive, 0 bis 40 Gew.-% nicht-polyamidhaltige Polymere, Polyamide, mit der Ausnahme von Poly-0 bis 60 Gew.-% caprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam,

25

30

mit überhitztem Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320°C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa, einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polymer mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- von 5:1 bis 13:1 und einer Reaktionszeit von unter 3 h in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß die Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymeren oder der eingesetzten Mischung, unter den Bedingungen der Hydrolyse keine gasförmige Phase enthält.

35

- 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man folgende Schritte durchführt:
- (a) Aufschmelzen und Verdichten des Polymeren oder der
 Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C
 und einen Druck im Bereich von 7,5 bis 30 MPa unter Erhalt einer Schmelze A,
 - (b) Mischen von Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320°C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa mit der Schmelze A in einem Hydrolysereaktor,

11

- (c) Austragen einer den Hydrolysereaktor verlassenden nichtgasförmigen Phase unter Entspannungsverdampfung unter Erhalt einer gasförmigen Phase B und einer nichtgasförmigen Phase C,
- 5 (d) Abtrennen von gegebenenfalls nichtflüssigen Anteilen in der nichtgasförmigen Phase C unter Erhalt einer flüssigen Phase D, enthaltend Caprolactam, und einer festen Phase E, und
- (e) gewünschtenfalls Überführen der in Stufe d) erhaltenen flüssigen Phase D in eine Reinigungsstufe für Caprolactam.
 - 3. Vorrichtung zur Gewinnung von Caprolactam aus Polymeren, die die wiederkehrende Einheit

15

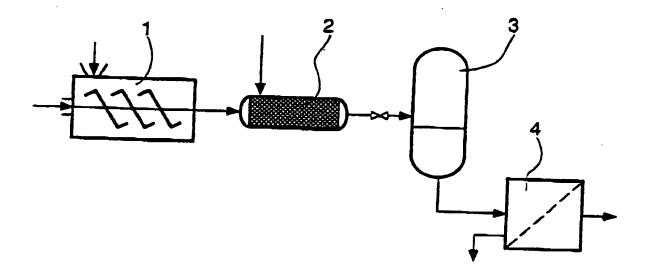
$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit

$$-[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]~$$

- Zusatzstoffen, ausgewählt aus der 0.01 bis 50 Gew.-% 25 Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen, organische und/oder anorganische Addi-0 bis 10 Gew.-% tive, nicht-polyamidhaltige Polymere, 30 0 bis 40 Gew.-% 0 bis 60 Gew.-% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam,
- durch Hydrolyse mit überhitztem Wasser, bestehend im wesentlichen aus einer Aufschmelzvorrichtung (1), einem damit verbundenen Hydrolysereaktor (2) zum Mischen und zur Durchführung der Hydrolyse sowie einer mit dem Hydrolysereaktor (2) verbundenen Entspannungsvorrichtung (3) und einer Abtrennvorrichtung (4).
 - 4. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 3 zum Recycling von polycaprolactamhaltigen Abfällen.
- 45 5. Verwendung der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 zum Recycling von polycaprolactam-haltigen Abfällen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle von Polymeren, die die wiederkehrende Einheit -[-N(CH)-(CH₂)₅-C(O)-]- enthalten, Oligomere, die die wiederkehrende Einheit -[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- enthalten, einsetzt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter that Application No PCT/EP 95/04740

			75/54/46
A. CLASS IPC 6	CO70201/12 CO8J11/14		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national cla	suffication and IPC	
	S SEARCHED		
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classific CO7D CO8J	cation symbols)	
Documenta	thon scarched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are included in the fie	lds scarched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data (base and, where practical, search terms t	sed)
C. DOCUA	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	: Ricvant passage:	Relevant to claum No.
		<u> </u>	
A	US,A,3 939 153 (F.C.FOWLER) 17 1 1976 cited in the application see the whole document	February	1-6
A	US,A,4 605 762 (J.W.MANDOKI) 12 1986 cited in the application see the whole document	August	1-6
P,Y	EP.A.O 676 394 (ALLIEDSIGNAL INC October 1995 see the whole document	C.) 11	1-6
Y	EP,A,O 612 727 (BASF CORPORATION August 1994 see the whole document	i) 31	1-6
		-/	
X Furd	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are la	ned in annex.
"A" document consider the cartier filing ("L" document which catalion "O" document consert the consert	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is ated to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"T later document published after the or priority date and not in conflicted to understand the principle invention." "X" document of particular relevance; cannot be considered novel or earlies an inventive step when the "Y" document of particular relevance; cannot be considered to involve a document is combined with one cannot be to the act. "A" document member of the same particular relevance.	the with the application but or theory underlying the claimed invention the considered to be document in taken alone the claimed invention in inventive step when the in more other such docubivious to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the internation	al search report
1	4 March 1996	26. 04. 96	
Name and r	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 22E0 HV Ripswik Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Par. (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Scruton-Evans,	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/EP 95/04740

C1(Coupum	IDOR) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,94 06763 (BASF CORPORATION) 31 March 1994 see the whole document	1-6
: : :		
•		
-		
	·	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 95/04740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent mem	family ber(s)	Publication date	
US-A-3939153	17-02-76	NONE	* ************************************		
US-A-4605762	12-08-86	CA-A-	1234569	29-03-88	
EP-A-676394	11-10-95	US-A-	5457197	10-10-95	
EP-A-612727	31-08-94	US-A- CA-A- JP-A-	5294707 2106797 6340766	15-03-94 26-08-94 13-12-94	
WO-A-9406763	31-03-94	CA-A- EP-A-	2144326 0659176	31-03-94 28-06-95	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04740

		PC1/	CP 93/04/40
A. KLAS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D201/12 CO8J11/14		
Nach der I	internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
	erchierte gebiete		
IPK 6		·	
	rte aber nicht zum Mindenprüßkoff gehorende Veröffendichungen.		
Willrand o	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenhank (Name der Datenbank und evd. ve	rwendele Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie'	Bezaichnung der Veröffendichung, soweit erforderlich unter Ang	ibe der in Betracht kommenden Te	le Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 939 153 (F.C.FOWLER) 17.F 1976 in der Anmeldung erwähnt	ebruar	1-6
	siehe das ganze Dokument		
A	US,A,4 605 762 (J.W.MANDOKI) 12. 1986 in der Anmeldung erwähnt	August	1-6
	siehe das ganze Dokument		
P,Y	EP,A,O 676 394 (ALLIEDSIGNAL INC 11.Oktober 1995 siehe das ganze Dokument	.)	1-6
Y	EP,A,O 612 727 (BASF CORPORATION)	1-6
	31.August 1994 siehe das ganze Dokument		
		-/	
X West	tere Veröffentlichungen and der Fortsetzung von Feld C zu ehrnen	Siche Anhang Patentiami	ie
'A' Veroffe	Kalegorien von angegebenen Veröffentlichungen : mütchung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als bezonders bedeutum anzuschen ist Dolument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritationum verb Anmeldung micht kollidiert, so Britindung zugrundeliegenden i Theorie angegeben ist	sich dem internationalen Antheldedamm (fentlicht worden ist und mit der ndern mit zum Verständnis des der Prinzps oder der ihr zugrundeliegenden
"L" Veröffe scheme andere soil od	er Bedeutung die beauspruchte Erfindung röffenlichung nicht als neu oder auf not betrachtet werden er Bedeutung die beauspruchte Erfindung er Tätigkeit berühend betrachtet		
O' Verdile one Be 'P' Verölle den be	the targets to men oder mehreren anderen spone in Verbindung gebracht wird und chmann naheliegend ist derselben Patentlamlic ist		
	Abschlusses der internationalen Recherche	Abendedatum des internation	alen Recherchenbenchu
1	4.März 1996	26. 04. 96	
Name und I	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisscher Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijavija Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo al, Fax: (+31-70) 340-3016	Scruton-Evans	, I

Formblatt PCT/ISA/218 (Blats 2) (Juli 1993)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04740

		EP 95	/04740
	ne) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Categorie,	Bezeichnung der Veröffendichung, sowat erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden T	alc	Betr. Anspruch Nr.
	WO.A.94 06763 (BASF CORPORATION) 31.März 1994 siehe das ganze Dokument		1-6
		:	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröllendichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inter: nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffendichung	Mitglied Patenti	Datum der Veröffentlichung	
US-A-3939153	17-02-76	KEINE		
US-A-4605762	12-08-86	CA-A-	1234569	29-03-88
EP-A-676394	11-10-95	US-A-	5457197	10-10-95
EP-A-612727	31-08-94	US-A- CA-A- JP-A-	5294707 2106797 6340766	15-03-94 26-08-94 13-12-94
WO-A-9406763	31-03-94	CA-A- EP-A-	2144326 0659176	31-03-94 28-06-95